

⑫ 公開特許公報(A)

平1-155264

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月19日

G 01 N 33/38

7055-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 構造用セラミックスの耐酸性試験方法

⑮ 特 願 昭62-313773

⑯ 出 願 昭62(1987)12月11日

⑰ 発 明 者 中 村 信 博 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

⑱ 発 明 者 平 初 雄 兵庫県姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内

⑲ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

明 細 書

1. 発明の名称

構造用セラミックスの耐酸性試験方法

2. 特許請求の範囲

構造用セラミックスの耐酸性を試験するに際して、セラミックスに圧痕を導入しておき、その試料を調査対象となる腐食溶液中に浸漬し、圧痕の広がり及びサブクリティカルクラックグロースによる破壊の状況からセラミックスの耐酸性を評価することを特徴とする構造用セラミックスの耐酸性試験方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は酸腐食雰囲気中で、機械的衝撃を受けるセラミックス部材の耐食性を評価する試験方法に関するものである。更に詳しく述べれば、例えば鉄鋼梁で橋型連続式の酸洗槽用スキッドキャップ(実開昭61-103468号公報)や酸洗ゴムロール(実開昭53-133815号公報)として使用するセラミックスを選定する際に、構造用セラミックス

の耐酸性を評価する試験方法である。

(従来の技術)

従来の耐酸性試験方法を第1表に示す。

第1表 耐 酸 性 試 験 方 法

測定方法	Seger 及び Cremerの方法 (ドイツ協定試験法)	化学工業用耐酸磁器の試験方法(JIS)
試料形状	粉末(600-1000 μ m)	粉末(250-500 μ m)
試験方法	焼結体を600-1000 μ mまで粉砕した試料100gを白磁で金ルツボに入れ、25%硫酸10%硝酸及び水65%で煮沸する。硫酸の蒸気が行かない冷却後、水、10%硝酸を加え、更に煮沸する。残渣を濾過し、水洗して乾燥重量をもとめる。	焼結体を250-500 μ mまで粉砕した試料10gを塩酸、硝酸及び硫酸の各10%濃度の等量混液100mlとともに300mlの三角フラスコ中に入れ、90 \pm 1 $^{\circ}$ Cの水浴中で5時間加熱する。残渣を温水で洗淨し、更に95%エタノールで洗淨し、乾燥重量をもとめる。
評価法	重量減少から耐酸性を評価する。 (計算方法) 重量減少率(X) = (H1-H2) \times 100/H1 H1: 処理前の試料重量(g) H2: 処理後の試料重量(g)	

上記、従来の試験方法によれば、試料形状が粉末であり、その組成の化学的耐食性の判断ができ

るものである。

(発明が解決しようとする問題点)

しかるに、特にファインセラミックスを応力腐食雰囲気下で構造部材として使用する際必要となる荷重や衝撃力等外力による微細クラックの発生と、それを起点とした応力腐食の進行が起こるが、上記従来の試験方法では、この種の試験に何ら供しえないものである。

そこで本発明は、構造用セラミックスの応力腐食を評価し得る耐酸性試験方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

この発明の試験方法は、構造部材として使用するセラミック焼結体にヴィッカース等の圧痕を入れてクラック先端に残留引張応力を残してから耐酸性試験を行なうものであり、この方法によれば腐食成分のクラック先端への拡散により、サブクリティカルクラックグロースが起こりセラミックスの耐酸性評価が短時間で可能になるものである。

以下、本発明について詳述する。

次いで試料を乾燥(例えば120℃×12時間)後、表面積及び重量測定を行なうことが望ましい。

その後試料は、例えば第1図に示した装置で耐酸性試験のための酸腐食を行なうものである。

第1図に示した装置について説明すれば、1はオイルバスで、その中にはオイル2が入っている。このオイルバス1は温度調節器3及びヒーター3が付いていて、オイル2の温度がコントロールできる様になっている。4はオイルバス内に設置したテフロン製容器で、この中には例えばHCl溶液5が入っており、この中でモーター6により回転させられるテフロン製試料置台7上に上記調整した試料8を所要数載せる。

この試料8の腐食液5中での回転(15rpm程度)により、試料表面と腐食液の境界層が薄くなり、一定温度のもとで腐食の促進が効果的に行なえるものである。尚、図中9は温度計を示している。

試験片は一定時間毎(例えば24時間)に取り出し、超音波洗浄器等により洗浄後、乾燥(例え

先づ最初にセラミックス試験片(例えば25×25×5mm)の表面粗度を測定(R_a…10点平均粗さ)することが望ましい。これは試験後表面粗度を測定することにより、試験前後の表面粗度の差から試料表面の侵食状況の評価が可能となるためである。

更に、試料の表面(一面)をヴィッカース硬度が測定できる様に研磨(例えば#1200)することが望ましい。

これは、試験前後のヴィッカース硬度の測定により試験前後の硬度差から試料の変質層生成の有無の判定が可能となるためである。

次に試料表面にヴィッカース(例えば10kg荷重)で圧痕とクラックを導入するものである。この際併せて硬度を測定する。

この際の荷重については、1kgではクラックの観察が困難であり、又20kgでは試料の破壊が著しいので10kg前後が好適である。

引き続き、試料の圧痕とクラックを顕微鏡で写真撮映する。

ば120℃×12時間)し、外観の観察、重量測定、並びにヴィッカース圧痕周辺の顕微鏡観察に引き続き表面粗度測定(R_a)及びヴィッカース硬度の測定を行って試験を完了する。

次に評価の内容を説明する。

- ① ヴィッカース圧痕部の顕微鏡観察による圧痕周辺の腐食形態により組織破壊のパターンを分類し、第2表の如く耐食性を評価する。

第 2 表
組織破壊パターン

状 況	圧痕部周辺の腐食形態	評 価	
変 化 な し (1)	第2図参照	応力腐食による 溶損、割れとも 認められない。	○
圧 痕 部 の 拡 大 (2)り	第3図参照	一溶損タイプ— 応力腐食によ り、圧痕部やク ラックから溶損 している。	△ }
ク ラ ッ ク の 進 展 に 伴 う 破 壊 (3)	第4図参照	一割れタイプ— 応力腐食によ り、ラテラルク ラックが進展 し、割れが発生 している。	x

その他必要により総合的な耐酸性評価として次の試験を実施する。

② 重量変化…試験前後の単位表面積当りの重量減少測定。

$$\text{重量減少 (g/cm}^2\text{)} = \frac{M_1 - M_2}{A}$$

M₁ : 試験前の試料重量 (g)

M₂ : 試験後の試料重量 (g)

A : 試料の表面積 (cm²)

③ 試験前後の表面粗度 (R_z : 10点平均粗さ μm) を測定し、その差から下記評価基準で、試料表面の侵食状況を評価する。

——— 試料表面の侵食状況評価基準 ———

R_{z2} - R_{z1} ≤ 2.0 μm …… 粗度変化特になし

2.0 μm < R_{z2} - R_{z1} ≤ 5.0 …… 肌荒れ

5.0 μm < R_{z2} - R_{z1} …… 肌荒れ大

但し R_{z2} …… 試験後試料の R_z (μm)

R_{z1} …… 試験前試料の R_z (μm)

④ 試験前後のヴィッカース硬度を測定し、その差を求める。差がでた場合、その試料は酸によ

り侵食を受けて組織が劣化し、変質層ができたことと見做すことができ、変質層生成の有無がわかる。

(実施例)

代表的試験例として酸洗ライン操業条件を考慮して、HCl 15%水溶液中、90℃で300時間浸漬して、本試験と共にその他の試験を行ない総合的な耐酸性評価を行った。結果を第3表に示す。

第 3 表 耐 酸 性 試 験 結 果

試料名	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		SiC			ZrO ₂ -SiC	
	A	B	A	B	A	B	C	A	
メーカー名	特に変化なし		同 左	特に変化なし	特に変化なし	同 左	同 左	圧痕部からの割れ発生	
外観観察	特に変化なし		同 左	特に変化なし	特に変化なし	同 左	同 左	測定不能	
重量減少 (×10 ⁻² /cm ²)	2	5	53	184	2	72	20	測定不能	
多角指度 (α ₂)	試験前 (α ₂₁)	4.1	5.9	5.5	9.3	4.3	19.5	3.5	4.8
	試験後 (α ₂₂)	4.0	6.9	8.9	9.5	5.3	20.5	3.5	46.5
	R ₂₁ -R ₂₂	0.1	1.0	3.4	0.2	1.0	1.0	0	41.7
	状 況	変化なし	変化なし	崩壊れ	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	崩壊れ大
グリース	試験前	1300	1300	1400	1200	2200	1300	2300	1700
	試験後	1300	1300	1400	900	600	800	2300	測定不能
硬度 kg/mm ²	差	0	0	0	300	1600	500	0	—
	変質層の有無	無	無	無	有	有	有	無	—
本発明 試験法	グィッカーズ圧痕周辺の腐食形態	変化なし	変化なし	圧痕部の拡大	同 左	クラックの進展に伴う割れ	同 左	同 左	圧痕部を起点として割れ大
	評 価	○	○	△～×	△～×	×	×	×	×
耐食性 評価	重量減少、表面粗度、グィッカーズ圧痕とも殆んど変化なく耐食性に優れる。	重量減少、表面粗度、グィッカーズ圧痕とも殆んど変化なく耐食性に優れる。	変質層の生成は認められないが、崩壊れの発生、圧痕部の拡大等が認められ、耐食性に劣る。	崩壊れは認められないが、変質層の生成、圧痕部の拡大等が認められ、耐食性に劣る。	重量減少は殆んど無く、崩壊れも認められないが、変質層の生成、クラックの進展に伴う割れが発生しており、重量減少も比較的大きく、耐食性に劣る。	崩壊れは認められないが、変質層の生成、クラックの進展に伴う割れが発生しており、重量減少も比較的大きく、耐食性に劣る。	崩壊れは認められないが、クラックの進展に伴う割れが発生しており、重量減少も比較的大きく、耐食性に劣る。	200 時間の経過で圧痕部を起点として割れが大きく、耐食性に劣る。	
	* 総合評価	○	△～×	×	×	×	×	×	×××
メーカー間差異	メーカー間差異は殆んど認められない。		A社製がB社製に比べ、変質層の生成、表面粗度の増大等が認められ、耐食性に劣る。		C社製が、A社製、B社製に比べ、変質層の生成、表面粗度の増大等が認められ、耐食性に劣る。		—		

総合評価 (第2図と同一)
 ○ 試験装置での耐食性良好
 △～× 試験装置での使用可能
 × 試験装置での使用不可
 ××, ××× 試験装置での耐食性不良

(発明の効果)

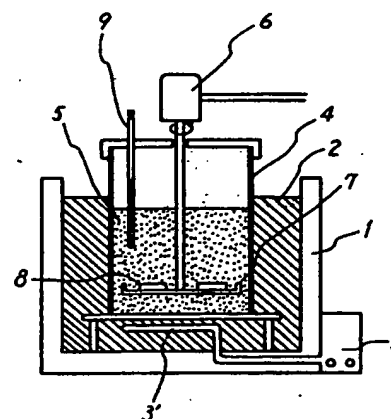
このように本発明の評価試験方法で、各種腐食雰囲気下での構造用セラミックスの耐酸性評価が精度良くできるようになり材質開発のスピードアップが図れる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本試験に用いる装置の説明図、第2図～第4図は、試験後のグィッカーズ圧痕部の顕微鏡観察による圧痕周辺の腐食形態を示す説明図である。

1: オイルバス、2: オイル、3: 温度調節器、3': ヒーター、4: テフロン製容器、5: HCl 溶液、6: モーター、7: テフロン製試料置台、8: 試料、9: 温度計。

第 1 図



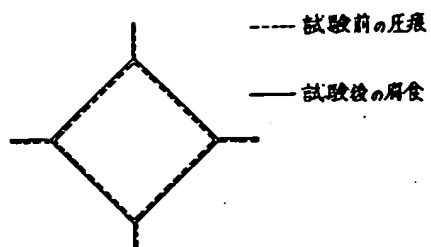
1. オイルバス
2. オイル
3. 温度調節器
- 3'. ヒーター
4. テフロン製容器
5. HCl 溶液
6. モーター
7. テフロン製試料置台
8. 試料
9. 温度計

特許出願人 新日本製鐵株式会社

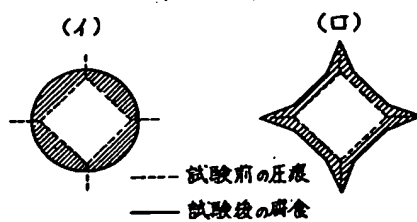
代理人 大 関 和 夫



第 2 図



第 3 図



第 4 図

